

## Formaldehyde-free polycondensates for use as cement additives

Patent number: DE19627531  
Publication date: 1998-01-15  
Inventor: ALBRECHT GERHARD DR (DE); SCHUHBECK MANFRED (DE); HUBER CHRISTIAN (DE); WEICHMANN JOSEF DR (DE); KERN ALFRED DR (DE)  
Applicant: SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF (DE)  
Classification:  
- international: C04B24/22; C04B24/30; C08G12/32; C08G12/38; C04B24/00; C08G12/00; (IPC1-7): C08G12/40; C04B24/28; C08G12/30; C08G12/34  
- european: C04B24/22; C04B24/30; C08G12/32; C08G12/38  
Application number: DE19961027531 19960709  
Priority number(s): DE19961027531 19960709

Also published as:  
US5891983 (A1)

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19627531

Water-soluble, formaldehyde-free polycondensation products (I) based on amino-s-triazines with at least 2 amino groups (II) and glyoxalic acid (III), and also containing an amino compound (IV), with a mol ratio of (II):(III):(IV) = 1:(0.5-6.0):(0.1-2.0). Also claimed is a process for the production of (I).

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# ⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 196 27 531 A1

⑯ Int. Cl. 6:

**C 08 G 12/40**

C 08 G 12/30

C 08 G 12/34

C 04 B 24/28

DE 196 27 531 A1

⑯ Aktenzeichen: 196 27 531.8

⑯ Anmeldetag: 9. 7. 96

⑯ Offenlegungstag: 15. 1. 98

⑯ Anmelder:

SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

⑯ Erfinder:

Albrecht, Gerhard, Dr., 83308 Trostberg, DE;  
Schuhbeck, Manfred, 83308 Trostberg, DE; Huber,  
Christian, 84518 Garching, DE; Weichmann, Josef,  
Dr., 84568 Pleiskirchen, DE; Kern, Alfred, Dr., 84558  
Kirchweidach, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-PS	8 19 404
DE-AS	12 65 022
DE-AS	11 31 403
DE	44 31 267 A1
DE	44 21 715 A1
DE	31 07 853 A1
DE	31 07 852 A1
US	30 68 190
EP	05 68 865 A1
EP	05 57 211 A1
=AT	3 97 958

⑯ Wasserlösliche formaldehydfreie Polykondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen

⑯ Es werden wasserlösliche formaldehydfreie Polykondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit mindestens zwei Aminogruppen und Glyoxylsäure beschrieben, welche als weitere Komponente eine Amino-Verbindung enthalten und bei denen das Molverhältnis von Amino-s-triazin zu Glyoxylsäure zu Amino-Verbindung 1 : 0,5 bis 6,0 : 0,1 bis 2,0 beträgt. Diese Polykondensationsprodukte eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf Basis von anorganischen Bindemitteln, insbesondere Zement, sowie Kalk und Gips, wobei diese Zusatzmittel den entsprechend hergestellten Baustoffmischungen eine wesentlich längere Verarbeitbarkeit verleihen und trotzdem zu einem beschleunigten Abbinden des Baustoffs führen.

DE 196 27 531 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche formaldehydfreie Polykondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit mindestens zwei Aminogruppen und Glyoxylsäure, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Polykondensationsprodukte als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement, zur Verbesserung der Eigenschaften der daraus hergestellten Baustoffe während des Verarbeitungs- und Erhärtungsprozesses.

Wäßrigen Suspensionen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talkum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln werden in der Praxis zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit oft Additive zugemischt. Diese meist ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, die bei der Zugabe von Wasser zu diesen Substanzen gebildeten Agglomerate aufzubrechen und die gebildeten Feststoffteilchen elektrostatisch und/oder sterisch zu stabilisieren. Hierdurch werden die inneren Reibungskräfte stark reduziert und die Verarbeitbarkeit entsprechend verbessert.

Bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, spielt dieser Effekt eine besonders wichtige Rolle. Um solche Baustoffmischungen in eine gebrauchsfertige verarbeitbare Form zu überführen, ist nämlich in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozeß notwendig wäre. Durch die spätere Verdunstung des überschüssigen Wassers wird im Baukörper ein merklicher Hohlraumanteil gebildet, der zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigenkeiten führt.

Durch den Einsatz der oben beschriebenen Zusatzmittel gelingt es, den Anteil an überschüssigem Wasser zu senken und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Wert zu verbessern. Als derartige Wasserreduktions- bzw. Fließmittel sind vor allem Sulfonsäuregruppen-haltige Melamin-Formaldehyd-Polykondensationsprodukte entsprechend bspw. der DE-PS 16 71 017 sowie Formaldehyd-Polykondensationsprodukte von Naphthalin oder Alkylnaphthalinsulfonsäuren gemäß der EP-PS 214 412 bekannt.

Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, daß die ausgezeichnete verflüssigende Wirkung nur über einen kurzen Zeitraum bestehen bleibt und daß die Produkte herstellungsbedingt einen gewissen Anteil an freiem Formaldehyd enthalten, der als toxikologisch bedenklich eingestuft wird.

Gemäß der EP-A 558 336 wird der Einsatz nichtmineralischer organischer abbindebeschleunigender Komponenten auf der Basis von methylierten Aminocarbon- bzw. Sulfonsäuren beschrieben. Ganz abgesehen davon, daß diese Syntheseprodukte bei alleiniger Verwendung nur eine geringe beschleunigende Wirkung entfalten und erst in Kombination mit anorganischen Beschleunigern signifikante Effekte ergeben, enthalten auch diese Produkte herstellungsbedingt noch einen gewissen Anteil an Formaldehyd.

Formaldehydfreie Dispergiertmittel auf der Basis von Acrylsäure (vgl. DE-OS 35 29 095), Maleinsäuremonostern und Styrol (vgl. EP-A 306 449) sowie Alkylpolyethylenlykolomonoallylthern und Maleinsäureanhydrid (vgl. EP-A 373 621) können die Verarbeitbarkeit von hydraulisch abbindenden Baustoffmischungen zwar praxisgerecht verlängern, jedoch wird dies oft auf Kosten einer verzögerten Festigkeitsentwicklung des Baustoffs erzielt. Schließlich sind aus der DE-OS 41 17 181 Polykondensationsprodukte aus Melamin und Glyoxylsäure bekannt, welche die Verarbeitbarkeit von zementhaltigen Baustoffmischungen verlängern können, ohne den Abbindeprozeß merklich zu verzögern.

Nachteilig bei diesen Polykondensationsprodukten ist die Beschränkung der Wirkung dieser Produkte auf Flugasche-haltigen Portlandzement sowie die hohe Dosierung der Produkte und die damit verbundene Abbindeverzögerung im Vergleich zu zusatzmittelfreien Zementmischungen. Zwar können entsprechend dem Stand der Technik zur Überwindung dieses Nachteils den jeweiligen Baustoffmischungen noch Abbindebeschleuniger zugesetzt werden, doch ist deren Einsatz ebenfalls mit gewissen Nachteilen verbunden. So besitzt bspw. Calciumchlorid eine extrem korrodierende Wirkung auf Armierungsstäbe in bewährten Baustoffmischungen selbst in extrem geringen Konzentrationen. Die ebenfalls als Abbindebeschleuniger bekannten Alkali- und Erdalkali-hydroxide, -carbonate, -aluminate, -silikate oder -fluorosilikate in Form von Lösungen weisen sehr hohe pH-Werte auf und können durch Auslaugungen ökologische Probleme verursachen. Der Umgang mit diesen Beschleunigern in Pulverform kann zu gewissen arbeitshygienischen Problemen führen. Schließlich ist das Gefährdungspotential der ebenfalls als Abbindebeschleuniger bekannten Erdalkalimetallnitrate oder -nitrite für Mensch und Umwelt hinlänglich bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche formaldehydfreie Polykondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit wenigstens zwei Aminogruppen und Glyoxylsäure zur Verfügung zu stellen, welche die genannten Nachteile gemäß dem Stand der Technik nicht aufweisen, d. h. welche die Fließfähigkeit der entsprechend hergestellten Baustoffmischungen über einen praxisgerecht langen Zeitraum aufrecht erhalten können, ohne den Abbinde- und Erhärtungsprozeß zu verzögern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von Polykondensationsprodukten auf Basis von Amino-s-triazinen mit wenigstens zwei Aminogruppen und Glyoxylsäure gelöst, welche als weitere Komponente eine Amino-Verbindung enthalten und bei denen das Molverhältnis von Amino-s-triazin zu Glyoxylsäure zu Amino-Verbindung 1 : 0,5 bis 6,0 : 0,1 bis 2,0 beträgt.

Es hat sich hierbei überraschenderweise gezeigt, daß im Gegensatz zu den in der DE-OS 41 17 181 beschriebenen Polykondensationsprodukten, bei deren Herstellung kein Viskositätsanstieg im Verlauf der Kondensation beobachtet wird, Polykondensationsprodukte mit einer verbesserten verflüssigenden Wirkung erhalten werden, wobei die Fließfähigkeit der entsprechend hergestellten Baustoffmischungen über einen längeren Zeitraum aufrecht erhalten werden kann.

Als weiterer überraschender Effekt muß die Tatsache gewertet werden, daß trotz des verzögerten Ansteifens der Baustoffmischung ein beschleunigter Erhärtungsprozeß beobachtet wird. Dieser Effekt wird in der Regel

sonst nur durch den Zusatz von Abbindebeschleunigern erhalten.

Die Polykondensationsprodukte entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen also aus insgesamt drei Komponenten. Als Amino-s-triazin mit mindestens zwei Aminogruppen werden bevorzugt Melamin, aber auch Guanamine, wie z. B. Benzo- oder Acetoguanamin, verwendet. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, eine Mischung von Amino-s-triazin mit einem anderen Aminoplastbildner einzusetzen, wobei bis zu 50 Mol-% der Mischung aus einem anderen Aminoplastbildner, wie z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid, Guanidin(-salze) oder Dicarbonsäurediamide wie z. B. Adipinsäurediamid, bestehen können. Für den Fall, daß ein Teil des Amino-s-triazins durch andere Aminoplastbildner ersetzt wurde, gehen diese in das Molverhältnis mit ein.

Die als zweite Komponente verwendete Glyoxylsäure wird in der Regel in Form einer handelsüblichen 10 50 Gew.-%igen wäßrigen Lösung oder als in fester Form erhältliches Hydrat verwendet.

Als dritte einkondensierbare Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte Amino-Verbindungen, die sich vorzugsweise in folgende Gruppen einteilen lassen:

1. Aminocarbonsäuren, wie z. B. Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Glycin, Phenylglycin, Iminodiesigsäure, Maleinamidsäure
- 2 Aminosulfonsäuren, wie z. B. Amidosulfonsäure, Sulfanilsäure oder Taurin
3. Carbonsäureamide, -imide, -ureide, wie z. B. Acetamid, Benzoesäureamid, Formamid, Succinimid oder Maleinsäureureid
4. primäre oder sekundäre Amine, die ggf. noch Substituenten wie z. B. Hydroxylgruppen aufweisen. Beispiele für derartige Amine sind Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Ethanolamin, Iso-propanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methylisopropanolamin, Diethanolamin, N-(2,3-Dihydroxypropyl)methylamin, Diisopropanolamin, Methyltriethylenglykamin, Methyltetraethylenglykamin, Methylpolyethylenglykamin u. a.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß das Molverhältnis von Amino-s-triazin zu Glyoxylsäure zu Amino-Verbindung 1 : 0,5 bis 6,0 : 0,1 bis 2,0 beträgt, denn nur auf diese Weise können die optimalen anwendungstechnischen Eigenschaften der Polykondensationsprodukte eingestellt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte kann bspw. in der Weise erfolgen, daß man

- a) das Amino-s-triazin und die Glyoxylsäure in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert vom 3,0 bis 7,0 und einer Temperatur von 20 bis 95°C so lange vorkondensiert, bis das Amino-s-triazin weitgehend gelöst ist und
- b) danach durch Zugabe der Amino-Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol pro Mol des eingesetzten Amino-s-triazins im gleichen Temperatur- und pH-Bereich wie in Stufe a) so lange weiterkondensiert, bis die Viskosität der Lösung, gemessen bei 20°C und einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-%, einen Wert von 2 bis 20 cSt aufweist.

Der bevorzugte Temperaturbereich in den Stufen a) und b) beträgt 40 bis 70°C und der bevorzugte pH-Bereich 4,0 bis 6,0. Die pH-Wert-Einstellung in den jeweiligen Stufen kann mit den üblichen alkalisch reagierenden Verbindungen oder Salzen, insbesondere Hydroxiden, erfolgen. Vorzugsweise wird zur Neutralisation der stark sauren Komponenten, wie z. B. Glyoxylsäure, Aminosulfonsäuren oder Aminocarbonsäuren, Natriumhydroxid verwendet.

Sobald die Endviskosität, bestimmt mit dem Ubbelohde-Viskosimeter nach DIN 51 562 Teil 1, in Stufe b) erreicht ist, die vorzugsweise 3 bis 10 cSt (gemessen bei 20°C und einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-%) beträgt, wird die Kondensationsreaktion durch Zugabe einer basischen Verbindung abgebrochen. Falls erforderlich oder gewünscht, können die erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte durch destillative Abtrennung des Lösungsmittels Wasser, durch Ausfällung in einem wassermischbaren Nichtlösemittel für die Polykondensationsprodukte oder durch Sprühtrocknung in den festen Aggregatzustand überführt werden.

Die erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen auf Basis von anorganischen Bindemitteln, insbesondere Zement sowie Kalk und Gips, wobei sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels eingesetzt werden. Im Vergleich zu den entsprechend dem Stand der Technik bekannten Zusatzmitteln verleihen die erfindungsgemäßen formaldehydfreien Polykondensationsprodukte den entsprechend hergestellten Baustoffmischungen eine wesentlich längere Verarbeitbarkeit und führen trotzdem zu einem beschleunigten Abbinden des Baustoffs.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

In einem 1-1-Reaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler, pH-Meßeinrichtung und Tropfrüttler werden 270 g Wasser und 244,1 g (1,649 Mol) 50%ige wäßrige Glyoxylsäure vorgelegt. Unter Rühren werden 123,4 g 50%ige wäßrige Natronlauge zugesetzt und ein pH-Wert von 4,0 eingestellt. Die Temperatur wird auf 50°C angehoben und unter Rühren werden 126,1 g Melamin (1,00 Mol) eingetragen. Es wird 75 Minuten bei 50°C gerührt, bis aus der ursprünglichen Suspension eine klare Lösung entstanden ist. Dabei kommt es zu einem

pH-Anstieg auf 5,9. Unter Kühlen werden anschließend simultan 88 g (0,509 Mol) Sulfanilsäure und 48 g 20%ige Natronlauge zugesetzt, wobei der pH-Wert auf 5,2 fällt. Es wird nun so lange bei 50°C gerührt, bis eine Endviskosität von 5,52 cSt (20 Gew.-%ige Lösung bei 20°C) erreicht ist. Durch Zugabe von 39,2 g 50%ige Natronlauge wird ein pH-Wert von 10,0 eingestellt und das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt.

5 Die klare wäßrige Lösung des Polykondensationsproduktes weist einen Feststoffgehalt von 40,9 Gew.-% auf.

### Beispiel 2

10 Es wird verfahren wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch werden in der zweiten Verfahrensstufe 44,0 g (0,254 Mol) Sulfanilsäure eingesetzt. Die Polykondensation wird bei einem pH-Wert von 5,23 durchgeführt und nach Erreichen einer Viskosität von 5,01 cSt (20 Gew.-%ige Lösung bei 20°C) durch Zugabe von 40,0 g 50%ige Natronlauge abgebrochen.

15 Die erhaltene Polykondensationslösung weist bei einem pH-Wert von 10,5 einen Feststoffgehalt von 40,1 Gew.-% auf.

### Beispiel 3

20 Die Lösung eines analog zu Beispiel 1 bei 50°C hergestellten Melamin-Glyoxylsäure-Vorkondensationsproduktes aus 126,1 g (1,00 Mol) Melamin, 254,6 g (1,719 Mol) 50%ige Glyoxylsäure, 122,2 g 50%ige Natronlauge und 270 g Wasser wird durch Zugabe von 62,6 g (0,50 Mol) Taurin auf einen pH-Wert von 5,68 eingestellt und anschließend bei 50°C so lange weiterkondensiert, bis die Endviskosität 2,76 cSt (gemessen als 20 Gew.-%ige Lösung bei 20°C) beträgt.

25 Durch Zugabe von 171,9 g Natronlauge (20%) wird ein End-pH-Wert von 10,3 eingestellt. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Polykondensationslösung beträgt 36,2 Gew.-%.

### Beispiel 4

30 Die unter Beispiel 3 beschriebene Umsetzung wird wiederholt, jedoch wird in Stufe 2 so lange kondensiert, bis eine Endviskosität von 5,90 cSt erreicht worden ist.

35 Der End-pH-Wert der Polykondensationslösung beträgt 10,4, der Feststoffgehalt 36,3 Gew.-%.

### Beispiel 5

40 Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch in einem 10-1-Kolben mit folgenden Einsatzmengen:  
2600 g Wasser  
2523 g (17,038 Mol) 50%ige Glyoxylsäure

45 1173 g 50%ige Natronlauge  
1261 g (10,00 Mol) Melamin  
880 g (5,087 Mol) Sulfanilsäure  
588 g 50%ige Natronlauge

Es wird bis zu einer Endviskosität von 3,74 cSt (20°C, 20 Gew.-%ige Lösung) kondensiert und mit 460 g 50%iger Natronlauge wird ein pH-Wert von 10,3 eingestellt. Anschließend wird die wäßrige Lösung des Polykondensationsproduktes durch Sprühtrocknung in ein hellgelb gefärbtes Pulver mit einer Restfeuchte von 2,0 Gew.-% überführt.

### Beispiel 6

50 Analog Beispiel 1 wird ein Melamin-Glyoxylsäure-Vorkondensationsprodukt hergestellt. Anstelle von Sulfanilsäure wird jedoch im zweiten Reaktionsschritt Glutaminsäure in einer Menge von 73,6 g (0,50 Mol) eingesetzt. Die Polykondensation erfolgt bei 50°C und einem pH-Wert von 5,2 bis eine Endviskosität von 7,36 cSt (gemessen bei 20°C und 20 Gew.-% Feststoffgehalt) erreicht ist.

55 Mit 206,6 g 20%ige Natronlauge wird ein End-pH-Wert von 10,0 eingestellt. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Lösung beträgt 34,8 Gew.-%.

### Beispiel 7

60 Die im Beispiel 1 beschriebene Synthese wird wiederholt, jedoch mit 30,6 g (0,50 Mol) Ethanolamin statt Sulfanilsäure. Die Endviskosität (20 Gew.-% Feststoffgehalt, 20°C) liegt bei 2,17 cSt. Die auf pH 10,0 eingestellte Polykondensationslösung enthält 35,6 Gew.-% Feststoff.

### Beispiel 8

65 Es wird verfahren wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit folgenden Komponenten:  
320 g Wasser

327,8 g (2,208 Mol) 50%ige Glyoxylsäure  
126,1 g (1,00 Mol) Melamin  
30,0 g (0,50 Mol) Harnstoff  
194,4 g 50%ige Natronlauge

88,0 g (0,509 Mol) Sulfanilsäure

Kondensiert wird bei einem pH-Wert von 5,2 und einer Temperatur von 50°C bis zu einer Endviskosität von 2,50 cSt (20 Gew.-% Feststoffgehalt, 20°C).

Nach Abbruch der Polykondensation mit 38,7 g NaOH (50%) wird eine Lösung mit 38,7 Gew.-% Feststoffgehalt erhalten.

5

## Beispiel 9

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch wird statt der dort verwendeten Sulfanilsäure Methylpolyethylenglykolmonoamin mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 g/Mol eingesetzt.

10

Die bis zu einer Viskosität von 3,41 kondensierte Polykondensationslösung (gemessen als 20 Gew.-%ige Lösung bei 20°C) weist einen Feststoffgehalt von 38,2 Gew.-% auf.

## Vergleich 1

Handelsübliches sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Polykondensationsprodukt in Form des Natriumsalzes (Melment L 10).

15

## Vergleich 2

Handelsübliches sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Polykondensat (Na-Salz, Lomar D).

20

## Vergleich 3

Handelsüblicher Abbindebeschleuniger auf der Basis von Calciumnitrat (Rapid 1).

25

Die erhaltenen Polykondensationsprodukte wurden einer vergleichenden Prüfung als Zusatzmittel für zementhaltige Feststoffsuspensionen unterzogen, um ihre im Vergleich zu herkömmlichen Additiven länger anhaltende Wirksamkeit und verkürzte Abbindezeit nachzuweisen.

## Anwendungsbeispiel 1

30

900 g Portlandzement CEM I 32,5 R (Kiefersfelden) werden mit 1 350 g Normensand (Grobanteil : Feinteil = 2 : 1) und 405 g Wasser (Wasser/Zement-Wert = 0,45), welches die eingesetzten Polykondensationsprodukte in gelöster Form enthält, in einem Mischer normgerecht angerührt. Bezogen auf den Feststoffgehalt der Polykondensationsprodukte wird eine einheitliche Dosierung von 0,50 Gew.-% bezüglich Zement vorgenommen.

35

Unmittelbar nach Herstellung des Zementmörtels wird das Fließmaß sowie dessen zeitliche Veränderung über einen Zeitraum von 60 Minuten ermittelt. Hierzu wird eine Edelstahl-Fließrinne von 80 cm Länge mit Einfülltrichter (1 000 ml Füllmenge) verwendet. Die verflüssigende Wirkung eines Fließmittels ist umso besser, je größer die Wegstrecke ist, die eine konstante Frischmörtelmenge (volumenbezogen) innerhalb eines Zeitraumes von 120 Sekunden in der angefeuchteten Fließrinne zurückgelegt.

40

Die Ergebnisse der Tests sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Fließverhalten von Zementmörtelmischungen mit erfindungsgemäßen und Vergleichsprodukten

Zusatzmittel	Feststoff (Gew.-%)	Fließmaß in mm		
		5 mm	10 mm	40 mm
Bsp. 1	40,9	720	715	710
Bsp. 2	40,1	650	660	680
Bsp. 3	36,2	590	580	580
Bsp. 4	36,3	580	570	570
Bsp. 5	98,0	770	770	770
Bsp. 6	34,8	550	530	500
Bsp. 7	35,6	540	540	530
Bsp. 8	38,7	640	630	610
Bsp. 9	38,2	560	560	550
Vgl. 1	40,0	450	390	340
Vgl. 2	37,0	500	460	400
Vgl. 3	36,2	140	110	110
ohne	-	150	110	100

Zement: CEM I 32,5 R Kiefersfelden

W/Z: 0,45

Dosierung: 0,50 Gew.-% Feststoff bezüglich Zement

## Anwendungsbeispiel 2

Zum Nachweis der erstarrungsbeschleunigenden Wirkung der erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte werden Zementleime nach DIN 1164 Teil 7 bzw. EN 196 Teil 3 hergestellt und die Wirkung mit der der Vergleichsprodukte bei gleicher Konsistenz verglichen (Tabelle 2).

55

60

65

Tabelle 2

Abbindeverhalten von Zementleimen mit erfundungsgemäßen Polykondensationsprodukten sowie mit Vergleichsprodukten

Zinsatzmittel	Dosierung (Gew.-%)	Wasserreduktion <sup>1)</sup> [%]	Feststellungsbeginn [min]	Feststellungsende [min]
Bsp. 1	0,30	19,0	0:01	0:17
Bsp. 1	0,60	21,4	0:01	0:30
Bsp. 1	1,20	24,5	0:02	0:50
Bsp. 2	0,30	18,1	0:01	0:20
Bsp. 3	0,30	17,1	0:03	0:39
Bsp. 4	0,30	16,4	0:01	0:13
Bsp. 5	0,30	20,0	0:01	0:19
Bsp. 6	0,30	16,6	0:01	0:12
Bsp. 7	0,30	16,9	0:04	0:43
Bsp. 8	0,30	18,3	0:03	0:22
Bsp. 9	0,30	16,6	0:05	0:50
Vgl. 1	0,45	16,3	2:40	4:51
Vgl. 2	0,45	19,9	3:00	5:05
Vgl. 3	0,45	0,0	0:01	0:16
ohne	-	0,0	2:25	4:45

<sup>1)</sup> Feststoffgehalt des Polykondensationsproduktes bezogen auf Zementgewicht

<sup>2)</sup> im Vergleich zu einer zusatzmittelfreien Zementmischung der gleichen Konsistenz

Zement: CEM I 32,5 R Kiefersfelden  
W/Z der Nullprobe: 0,30

## Patentansprüche

1. Wasserlösliche formaldehydfreie Polykondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit mindestens zwei Aminogruppen und Glyoxylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Komponente eine Amino-Verbindung enthalten und daß das Molverhältnis von Amino-s-triazin zu Glyoxylsäure zu Amino-Verbindung 1 : 0,5 bis 6,0 : 0,1 bis 2,0 beträgt.
2. Polykondensationsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Amino-s-triazin Melamin enthalten.
3. Polykondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 50 Mol-%

des Amino-s-triazins durch andere Aminoplastbildner ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid oder Guanidin(-salze) ersetzt sind.

4. Polykondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Amino-Verbindung Aminocarbonsäure enthalten.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Amino-Verbindung aus einer Aminosulfonsäure besteht.

6. Polykondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Amino-Verbindung ein Carbonsäureamid, -imid oder -ureid darstellt.

7. Polykondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Amino-Verbindung aus einem primären oder sekundären sowie ggf. substituierten Amin besteht.

10 8. Polykondensationsprodukte nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die primären oder sekundären Amine noch Substituenten in Form von Hydroxyl-Gruppen enthalten.

9. Polykondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der wäßrigen Lösung, gemessen bei 20°C und 20 Gew.-% Feststoffgehalt, 2 bis 20 cSt beträgt.

15 10. Polykondensationsprodukte nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität 3 bis 10 cSt beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung der Polykondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man

20 a) das Amino-s-triazin und Glyoxylsäure im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 6,0 in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert 3,0 bis 7,0 und einer Temperatur von 20 bis 95°C so lange vorkondensiert, bis das Amino-s-triazin weitgehend gelöst ist und

25 b) danach durch Zugabe der Amino-Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol pro Mol eingesetztem Amino-s-triazin im gleichen Temperatur- und pH-Bereich wie in Stufe a) so lange weiterkondensiert, bis die Viskosität der Lösung, gemessen bei 20°C und 20 Gew.-% Feststoffgehalt, einen Wert von 2 bis 20 cSt aufweist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in den Stufen a) und b) 40 bis 70°C beträgt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe b) die Kondensation so lange durchführt, bis die Viskosität der wäßrigen Lösung, gemessen bei 20°C und 20 Gew.-% Feststoffgehalt, 3 bis 10 cSt beträgt.

30 14. Verwendung der Polykondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel, insbesondere Zement, in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Bindemittels.

35 15. Verwendung der Polykondensationsprodukte nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Bindemittelgehalt eingesetzt werden.

40

45

50

55

60

65